

AULA 9

Aproximação de dipolo elétrico (Aproximação E1)

A base da aproximação $\lambda_{\text{luz incidente}} \gg \text{dimensões atômicas}$

$$\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \quad e' \quad \lambda \ll 1$$

Assim $e^{i(\omega/c)\hat{n} \cdot \vec{x}}$

$$e^{i(\omega/c)\hat{n} \cdot \vec{x}} = 1 + i \frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} + \dots \approx 1$$

↑
isto é a aproximação

Explorando um pouco mais as limitações da aproximação

$\hbar\omega$ qto vale? não sei, mas deve ser da ordem do espaçamento entre níveis atômicos

que tal $\hbar\omega \sim \frac{Ze^2}{R_{\text{atom}}} \therefore \omega \sim \frac{Ze^2}{\hbar R_{\text{at}}}$

mas então $\frac{c}{\omega} = \frac{\hbar c}{Ze^2} R_{\text{at}} = 137 \frac{R_{\text{at}}}{Z}$

$\therefore A = \frac{137}{Z} R_{\text{at}} \left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} \approx \frac{R_{\text{at}}}{A} = \frac{Z}{137} \right)$
em R_{at}

$\therefore$ se $\frac{Z}{137} \ll 1$ a aproximação é boa

oqo calculamos o elemento de matriz

$\langle n | e^{i(\omega/c) \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{\vec{E}} \cdot \vec{p} | i \rangle$

↓

$1 + i \frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} + \left(\frac{i\omega}{c} \right)^2 (\hat{n} \cdot \vec{x})^2$

dimensões atômicas na representação das coordenadas
 $|\langle x|i \rangle|^2 e |\langle x|n \rangle|^2$
 são nulos $|p| \propto R_{\text{at}}$

↓

$\langle n | \frac{\hat{n} \cdot \vec{x}}{A} | i \rangle \sim \frac{R_{\text{atom}}}{A} \sim \frac{Z}{137}$

Bom o

Suficiente

porque que ainda
 viri quadra depois

ordem $\left(\frac{R_{\text{atom}}}{A} \right)^2$ etc

Assim temos

$$\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{n} \cdot \vec{x})} \hat{E} \cdot \vec{p} | i \rangle \sim \hat{E} \cdot \langle n | \vec{p} | i \rangle$$

lembrando que $[x, H_0] = \frac{i\hbar p_x}{m}$

temos

$$\langle n | p_x | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | [x, H_0] | i \rangle$$

$$= \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_n) \langle n | x | i \rangle$$

$$= i m \frac{(E_n - E_i)}{\hbar} \langle n | x | i \rangle = i m \omega_{ni} \langle n | x | i \rangle$$

↓
operador
de dipolo
da origem

ao nome
aproximação de dipolo elétrico

Assim

$$\sigma_{abs} = 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ni})$$

Se integarmos $\int \sigma_{abs} d\omega = \sum_n 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2$

definindo $f_{ni} \equiv \frac{2m\omega_{ni}}{\hbar} |\langle n | x | i \rangle|^2$ não é difícil

mostrar que $\sum_n f_{ni} = 1$

e consequentemente

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = 4\pi^2 \alpha \left(\sum_n \frac{2m}{\hbar} \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2 \right) \cdot \frac{\hbar}{2m}$$

$$= 2\pi^2 \alpha \frac{\hbar}{m_e} = 2\pi^2 C \alpha' \frac{\hbar}{c m_e}$$

$$= 2\pi^2 C \frac{e^2}{\hbar c} \frac{\hbar}{c m_e} = 2\pi^2 C \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)$$

Mostrando que:

✓
resultado clássico

$$\sum_n f_{ni} = 1$$

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar} \omega_{ni} \langle i | x | n \rangle \langle n | x | i \rangle$$

$$= \sum_n \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_i) \langle i | x | n \rangle \langle n | x | i \rangle$$

$$= \sum_n \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\langle i | x H_0 | n \rangle \langle n | x | i \rangle}{2} - \frac{\langle i | x | n \rangle \langle n | x H_0 | i \rangle}{2} - \frac{\langle i | H_0 x | n \rangle \langle n | x | i \rangle}{2} \right)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\langle i | x H_0 x | i \rangle}{2} - \frac{\langle i | x^2 H_0 | i \rangle}{2} + \frac{\langle i | x H_0 x | i \rangle}{2} - \frac{\langle i | H_0 x^2 | i \rangle}{2} \right)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} (-1) \frac{\langle i | [x, [x, H_0]] | i \rangle}{2} = -\frac{m}{\hbar^2} \frac{e\hbar}{m} \langle i | [x, p] | i \rangle = -\frac{i}{\hbar} e\hbar = 1$$

onde usamos

$$\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\langle i | x \overset{\uparrow}{[-x, H_0]} | i \rangle}{2} + \frac{\langle i | \overset{\uparrow}{[-x, H_0]} x | i \rangle}{2} \right)$$

Efeito fotoelétrico p/ vocs.

Deslocamento de Energia e largura de distribuição

Até aqui estávamos estudando a probabilidade de haver mudança $n \neq i$. Estudaremos agora o que acontece com $c_i(t)$?

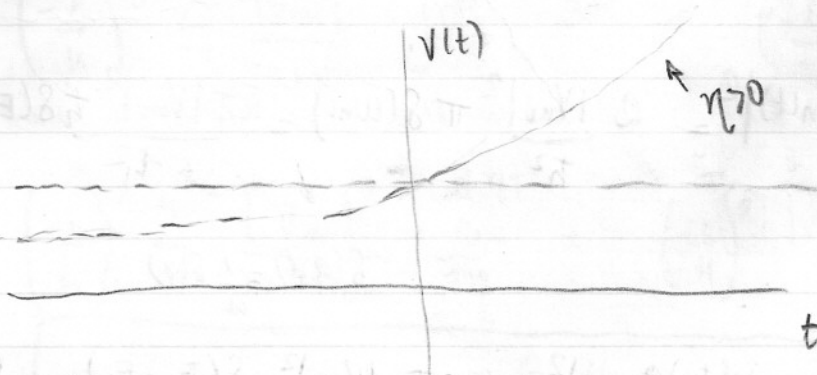
Para evitar a mudança brusca na Hamiltoniana, propomos aumentar a perturbação muito vagarosamente. No passado remoto, i.e.

$t \rightarrow -\infty$ $V(t) = 0$ e depois vai surgindo vagarosamente

$$V(t) = e^{\eta t} V$$

↓
não depende do tempo

pequeno e positivo
no fim faremos $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ (potencial fica constante o tempo todo)



faremos ligação c/ Teoria
Perturbação independente do t
 $V(t) = V$ qdo $\eta \rightarrow 0$

Como fica $C_n(t)$ ainda p/ $n \neq i$

$$C_n^{(0)} = \delta_{ni} = 0$$

$$C_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_{-\infty}^t e^{\eta t'} e^{i\omega_{ni} t'} dt'$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \left. \frac{e^{(\eta + i\omega_{ni}) t'}}{\eta + i\omega_{ni}} \right|_{-\infty}^t$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{(\eta + i\omega_{ni}) t}}{\eta + i\omega_{ni}}$$

$$\therefore |C_n(t)|^2 \approx |C_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2}$$

velas
condições

$$\frac{d}{dt} |C_n(t)|^2 = \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \left(\frac{\eta e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} \right)$$

no limite qdo $\eta \rightarrow 0$ (lembrando que $\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} = \pi \delta(\omega_{ni})$)

temos

$$\frac{d}{dt} |C_n(t)|^2 = \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \pi \delta(\omega_{ni}) = \frac{2\pi |V_{ni}|^2}{\hbar^2} \delta(E_n - E_i)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

$\therefore$

$$\boxed{\frac{d}{dt} |C_n(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i)}$$

Golden
rule

Procedendo com o resultado vemos qto da $c_i^{(0)}, c_i^{(1)}, c_i^{(2)}$
 ou seja $n=i$

$$c_i^{(0)} = \delta_{ii} = 1$$

$$c_i^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} \lim_{t \rightarrow -\infty} \int_{t_0=-\infty}^t e^{\eta t'} dt' = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t}$$

$$c_i^{(2)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0=-\infty}^t dt' \int_{t_0=-\infty}^{t'} dt'' \langle n=i | V_I(t) V_I(t'') | i \rangle$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0=-\infty}^t dt' \int_{t_0=-\infty}^{t'} dt'' e^{i\omega_m t'} V_{mi}(t') e^{i\omega_m t''} V_{mi}(t'')$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m |V_{mi}|^2 \lim_{t \rightarrow -\infty} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{(\eta+i\omega_m)t'} e^{(\eta+i\omega_m)t''}$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m |V_{mi}|^2 \lim_{t \rightarrow -\infty} \int_{t_0}^t dt' e^{(\eta+i\omega_m)t'} \left[\frac{e^{(\eta+i\omega_m)t''}}{\eta+i\omega_m} \right]_{t_0}^{t'}$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \frac{|V_{mi}|^2}{\eta+i\omega_m} \int_{-\infty}^t dt' e^{2\eta t'} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \frac{|V_{mi}|^2}{\eta+i\omega_m} \frac{e^{2\eta t}}{2\eta} \Big|_{-\infty}^t$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \frac{|V_{mi}|^2}{\eta+i\omega_m} \frac{e^{2\eta t}}{2\eta} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta^2}$$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{i\hbar(\eta+i\omega_m)} \frac{e^{2\eta t}}{2\eta} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta^2} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_m + i\hbar\eta)}$$

$$\text{Assum } c_i(t) = 1 - \frac{i}{\hbar\eta} V_{ii} e^{\eta t} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \frac{|V_{ii}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta^2}$$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta (E_i - E_m + i\hbar\eta)}$$

$$\dot{c}_i(t) \equiv \frac{dc_i}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \frac{|V_{ii}|^2 e^{2\eta t}}{\eta}$$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2 e^{2\eta t}}{(E_i - E_m + i\hbar\eta)}$$

Calculamos $\frac{\dot{c}_i}{c_i} \approx \frac{\dot{c}_i}{1 - \frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta}}$

jogue fora $O(V^3)$: denominador só os primeiros 2 termos de $c_i(t)$ e considere $e^{2\eta t}$ e $e^{\eta t}$ iguais a 1

$$\frac{\dot{c}_i}{c_i} \approx \dot{c}_i \left(1 + \frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta}\right)$$

$$\approx -\frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \frac{|V_{ii}|^2}{\eta} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{(E_i - E_m + i\hbar\eta)} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \left(\frac{i}{\hbar}\right) \frac{V_{ii}}{\eta} V_{ii}$$

+ termos $O(|V_{ii}|^3)$

$$\frac{\dot{c}_i}{c_i} = -\frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m + i\hbar\eta}$$

↑ não depende de t

conta até
ordem 2

tentamos a perturbação

$$C_0(t) = e^{-i \frac{\Delta_i t}{\hbar}}$$

uma heurística de $t=0$

$$\frac{\dot{C}_i(t)}{C_i(t)} = -\frac{i \Delta_i}{\hbar}$$

c/ Δ_i de no tempo mas não necessariamente real

Se no enfoque de interação $|i\rangle_I \rightarrow \left(e^{-i \frac{\Delta_i t}{\hbar}} |i\rangle_I \right)$

$$|d, t_0; t\rangle_I = e^{+i H_0 t / \hbar} |d, t_0; t\rangle_S$$

$$\therefore \left(e^{-i \frac{\Delta_i t}{\hbar}} |i\rangle_I \right) \rightarrow e^{-i \frac{\Delta_i t}{\hbar}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} |i\rangle = e^{-i \frac{\Delta_i t}{\hbar} - i \frac{E_i t}{\hbar}} |i\rangle \text{ no enfoque de Schrödinger}$$

Em outras palavras $E_i \rightarrow E_i + \Delta_i$ como resultado da perturbação temos um deslocamento em energia

Para fazer conexão com teoria perturbação independente do tempo (TPIT) temos $\Delta_i = \Delta_i^{(1)} + \Delta_i^{(2)} + \dots$ onde $(1), (2)$ ordem em V

$$\Delta_i = V_{ii} + \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m + i\hbar\eta}$$

$$\Delta_i^{(1)} = V_{ii} \quad (\text{como na TPIT})$$

$$\Delta_i^{(2)} = \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m + i\hbar\eta} = \text{tem parte real e imaginária}$$

considerando $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = -\text{Pr} \frac{1}{x} - i\pi \delta(x)$

$$\text{Re}(\Delta_i^{(2)}) = \text{Pr} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{mi}|^2}{E_i - E_m}$$

$$\text{Im} \Delta_i^{(2)} = -\pi \sum_{m \neq i} |V_{mi}|^2 \delta(E_i - E_m)$$

relacionada com Golden Rule

$$\sum_{m \neq i} W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m \neq i} |V_{mi}|^2 \delta(E_i - E_m)$$

$$= \frac{-2}{\hbar} \text{Im} [\Delta_i^{(2)}]$$

Assim temos

$$c_i(t) = e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \Delta_i t} = e^{\frac{-i}{\hbar} \text{Re}[\Delta_i] t + \frac{1}{\hbar} \text{Im}[\Delta_i] t}$$

se definirmos $\frac{\Gamma_i}{\hbar} = \frac{-2}{\hbar} \text{Im}(\Delta_i)$

temos $c_i(t) = e^{\frac{-i}{\hbar} \text{Re}[\Delta_i] t - \frac{\Gamma_i t}{2\hbar}}$

e $\therefore |c_i|^2 = e^{\frac{-\Gamma_i t}{\hbar}}$ ou seja Γ_i diz com que taxa $|c_i|^2$ decai

Outro vale $|c_i|^2 + \sum_{m \neq i} |c_m|^2 = 1 - \frac{\Gamma_i t}{\hbar} + \sum_{m \neq i} W_{i \rightarrow m} t$

mas $\sum_{m \neq i} W_{i \rightarrow m} = \frac{-2}{\hbar} \text{Im}[\Delta_i^{(2)}] = \frac{\Gamma_i}{\hbar} \therefore |c_i|^2 + \sum_{m \neq i} |c_m|^2 = 1$ p/t pequeno

note que $|c_i|^2 = e^{-\frac{\Gamma_i t}{\hbar}}$ leva-nos a

definir $\frac{\hbar}{\Gamma_i} = \tau_i$ vida média do estado i

p/ entender porque Γ_i é chamada de largura, tome uma $f(E)$ tal que

$$\int f(E) e^{\frac{-iEt}{\hbar}} dE = e^{\frac{-i(E_i + \text{Re}(\Delta_i))t}{\hbar}} e^{\frac{-\Gamma_i t}{2\hbar}} \Theta(t)$$

$\hookrightarrow$ função decresce
 $0 \text{ p/ } t < 0$
 $1 \text{ p/ } t > 0$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int f(E) e^{\frac{-i(E-E')t}{\hbar}} dE dt = \int_0^{+\infty} e^{\frac{iE't}{\hbar}} e^{\frac{-i(E_i + \text{Re}(\Delta_i))t}{\hbar}} e^{\frac{-\Gamma_i t}{2\hbar}} dt$$

$$\parallel$$

$$\int f(E) \delta(E-E') dE = \int_0^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (E' - (E_i + \text{Re}(\Delta_i)) + i\frac{\Gamma_i}{2}) t} dt$$

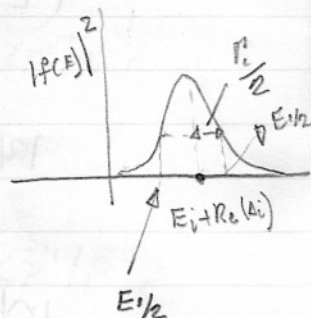
$$\parallel$$

$f(E') \propto$

$$\frac{1}{E' - (E_i + \text{Re}(\Delta_i)) + i\frac{\Gamma_i}{2}}$$

$\therefore |f(E)|^2 \propto$

$$\frac{1}{[E - (E_i + \text{Re}(\Delta_i))]^2 + \frac{\Gamma_i^2}{4}}$$



Assim Γ_i é a largura em energia

note que $\frac{\hbar}{\Gamma_i} = \tau_i$ implica $\Delta t \Delta E \sim \hbar$

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\Gamma_i^2/4} = \frac{1}{[E - (E_i + \text{Re}(\Delta_i))]^2 + \frac{\Gamma_i^2}{4}} \therefore [E - (E_i + \text{Re}(\Delta_i))]^2 = \frac{\Gamma_i^2}{2} - \frac{\Gamma_i^2}{4} = \frac{\Gamma_i^2}{4}$$

$$\therefore E = E_i + \text{Re}(\Delta_i) \pm \Gamma_i/2$$